

Das Bindeglied zwischen Bisyliden und Methandiiden: Isolierung, Reaktivität und elektronische Struktur eines Ylidiids**

Thorsten Scherpf, Regina Wirth, Sebastian Molitor, Kai-Stephan Feichtner und Viktoria H. Gessner*

Abstract: Bisylide und Methandiide stellen aufgrund ihrer elektronischen Struktur zwei besondere Klassen von Kohlenstoffbasen dar, die in den letzten Jahren eine Vielzahl an Anwendungen gefunden haben. Metallierte Ylide (Ylidiide) sind das Bindeglied zwischen beiden Verbindungsklassen. Über ihre Eigenschaften, Reaktivitäten und besonders über ihre elektronische Struktur ist jedoch bis heute nur wenig bekannt. Hier berichten wir über die Synthese des metallierten Ylids $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}-\text{SO}_2\text{Tol}]^-$ (**1**) mit verschiedenen Alkalimetall-Gegenionen. Die Verbindungen wurden mit Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie untersucht und die erste Struktur eines Natrium- sowie eines Kalium-Ylidiids aufgeklärt. Die elektronische Struktur von **1** wurde mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht, die die Verwandtschaft mit anderen divalenten Kohlenstoffverbindungen aufzeigen. Reaktivitätsstudien belegen die starke Nukleophilie des Ylidiids, aber insbesondere auch sein ungewöhnliches Donorvermögen (σ - und π -Donor).

Seit der ersten Synthese eines Ylids vor über einem Jahrhundert^[1] und ihrer Anwendung in Wittig-Reaktionen^[2] wurden diese Verbindungen in einer Vielzahl bedeutender Umsetzungen, beispielsweise in der Synthese von Naturstoffen und Heterocyclen, eingesetzt.^[3] Neben ihrer präparativen Anwendung war jedoch auch die elektronische Struktur dieser Verbindungen Gegenstand intensiver Untersuchungen.^[4] So wurden Ylide lange Zeit mithilfe von zwei Grenzstrukturen beschrieben, die Ylen- (z. B. $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}_2$) und Ylid-Struktur (z. B. $\text{R}_3\text{P}^+-\text{C}^--\text{R}_2$). Während jedoch inzwischen gezeigt werden konnte, dass der Beitrag der Ylen-Form an der elektronischen Struktur vernachlässigbar ist,^[5] hat die Beschreibung der Ylide als Phosphan-stabilisierte Carbene ($\text{R}_3\text{P}\rightarrow\text{CR}_2$) mit einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Phosphor und Kohlenstoff neues Interesse gefunden.^[6,7] Obgleich die Chemie der Ylide heute gut untersucht ist, gibt es nur sehr wenige Informationen über ihre metal-

lierten Analoga, den sogenannten Ylidiiden. Frühe Studien von Corey konnten diesen eine erhöhte Reaktivität in Wittig-Reaktionen mit sterisch anspruchsvollen Ketonen nachweisen,^[8] während Bestmann und Mitarbeiter ihr Potenzial in der Synthese von Alkinen und Carbocyclen aufzeigen konnten.^[9] Die Eignung von Ylidiiden als Liganden in Übergangsmetallkomplexen wurde bisher lediglich von Chauvin und Mitarbeitern untersucht, wobei das Ylidiid selbst in der Koordinationssphäre des Metalls erzeugt wurde.^[10] Bis heute wurden nur zwei Ylidiide isoliert und strukturell charakterisiert: das Silyl-substituierte Ylidiid **A** von Bertrand, das durch 1,2-Addition von *n*-Butyllithium an ein Carben synthetisiert wurde,^[11] und die Phosphorane **Ba/b** von Niecke (Abbildung 1 A).^[12]

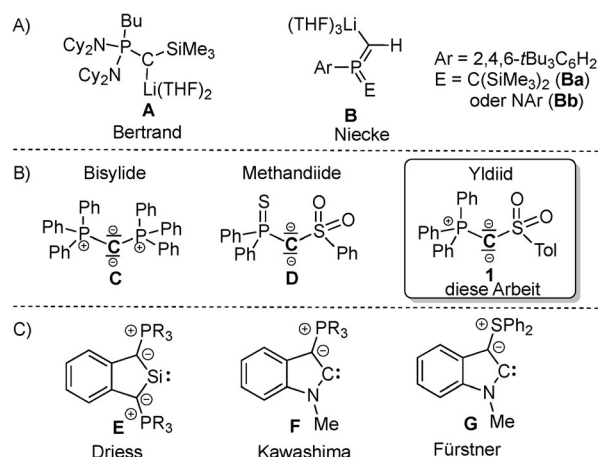


Abbildung 1. A) Isolierte Ylidiide, B) Beispiele von Bisyliden und Methandiiden und C) durch Ylide stabilisierte divalente Gruppe-14-Verbindungen.

Aus struktureller Sicht können Ylidiide als Bindeglied zwischen Bisyliden, wie Carbodiphosphorane (CDPs, z. B. **C**),^[13] und Methandiiden, wie **D** (Abbildung 1 B), aufgefasst werden.^[14,15] Beide haben sich als äußerst vielseitig in ihrer Anwendung als ungewöhnliche Kohlenstoffbasen und Liganden erwiesen.^[16] So kann CDP **C** zur Aktivierung und Koordination von kleinen Molekülen,^[17] wie CO_2 , BH_3 oder GeCl_2 , sowie als Ligand in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden.^[18] Trotz der stark begrenzten Zahl an isolierten Vertretern stellen Ylidiide – verbunden mit ihren zu erwartenden, besonderen σ - und π -Donoreigenschaften – attraktive Liganden dar. Dies wurde indirekt von Driess, Kawashima und Fürstner durch die Synthese des Ylid-stabilisierten Silylens **E**^[19] und der Carbene **F** und **G** (Abbil-

[*] T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor, K.-S. Feichtner, Dr. V. H. Gessner
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: v.gessner@uni-wuerzburg.de
Homepage: http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/forschungsgruppen/dr_v_gessner/

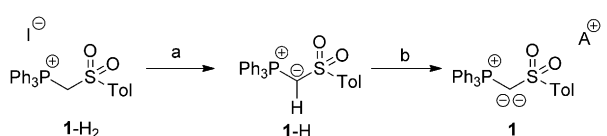
[**] Wir danken der Boehringer Ingelheim Stiftung (Exploration Grant), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Emmy-Noether-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501818> zu finden.

dung 1-C) gezeigt, obgleich hier keine isolierten Ylidiide eingesetzt wurden.^[17d,20] Für eine breitere Anwendbarkeit von metallierten Yliden sind jedoch ein einfacher synthetischer Zugang sowie isolierbare Vertreter nötig. Hier berichten wir über die Synthese und Isolierung von $[\text{Ph}_3\text{P-C-SO}_2\text{Tol}]^-$ als ein derartiges, leicht zugängliches Ylidiid. Wir präsentieren zudem die erste Strukturaufklärung eines Natrium- und Kalium-Ylidiids sowie Studien zur elektronischen Struktur und Reaktivität, die das besondere σ - und π -Donorvermögen des Ylidiids aufzeigen.

Zur Synthese eines einfach zugänglichen Ylidiids wurde die Sulfonyl-substituierte Verbindung **1** angestrebt. Hierbei gingen wir davon aus, dass die Koordinationsfähigkeit der Sulfonyleinheit für Alkalimetallionen entscheidend zur Stabilisierung des metallierten Ylids beitragen und so seine Isolierung ermöglichen sollte. Das Phosphoniumsalz **1-H₂** und das Ylid **1-H** wurden in Anlehnung an Literaturangaben dargestellt (Schema 1, für detaillierte Vorschriften siehe die



Schema 1. Synthese des Ylidiids **1** ausgehend vom Phosphoniumsalz **1-H₂** und Ylid **1-H**; Tol = *p*-C₆H₄CH₃. a) *n*BuLi, -78°C , THF oder NaH, RT, THF; b) *n*BuLi, LiHMDS, NaHMDS oder KHMDS, THF oder Benzol, RT; A = Li, Na oder K.

Hintergrundinformationen).^[21] Beide Verbindungen konnten als kristalline Feststoffe erhalten und mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 2).^[22] Die zweite

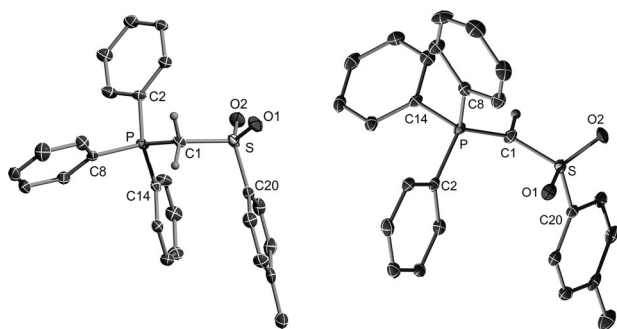


Abbildung 2. Molekülstrukturen des Kations des Phosphoniumsalz **1-H₂** und des Ylids **1-H** im Festkörper. Siehe Tabelle 1 für ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Deprotonierung zum gewünschten Ylidiid **1** gelang mit Butyllithium oder alternativ mit Lithium-, Natrium- oder Kaliumhexamethyldisilazan (LiHMDS, NaHMDS, KHMDS). Der Reaktionsverlauf wurde dabei durch eine Farbveränderung von farblos nach gelb begleitet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Studien zeigten, in Abhängigkeit von der eingesetzten Base, bereits nach 1–6 Stunden Reaktionszeit vollständigen Umsatz. Aufgrund der Unlöslichkeit der Lithium-

verbindung in allen üblichen organischen Lösungsmitteln erwies sich die Isolierung der Natrium- und Kaliumverbindung von **1** als vorteilhaft. Das Natriumsalz **1-Na** konnte durch Umkristallisation aus Benzol in 76% Ausbeute erhalten werden. **1-K** ließ sich in 87% Ausbeute in kristalliner Form als 18-Krone-6-Addukt sowie als amorpher Feststoff in Ausbeuten von 88% gewinnen. Die isolierten Salze des Ylidiids **1** erwiesen sich auch bei höheren Temperaturen als stabil in Lösung (Benzol, Toluol, THF) und kann unter Schutzgas für Wochen gelagert werden.

Ylidiid **1** zeichnet sich im ^1H -NMR-Spektrum durch das Verschwinden des Signals der Methylenprotonen, sowie im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch eine Hochfeldverschiebung von $\delta_{\text{P}} = 14.1$ ppm in **1-H** zu $\delta_{\text{P}} = -12.1$ ppm für das Kaliumsalz **1-K** bzw. $\delta_{\text{P}} = -11.1$ ppm für **1-Na** aus. **1-K** zeigt ausschließlich verbreiterte Signalsätze in allen NMR-Spektren in C₆D₆, was auf ein fluktuierendes Verhalten oder das Vorliegen verschiedener Aggregate in Lösung hindeutet. Für das 18-Krone-6-Addukt konnten jedoch scharfe Signale beobachtet werden, was auf die Bildung einer einzigen Spezies hinweist. Gleiches gilt für das Natriumsalz **1-Na** in [D₈]THF. Das Signal für das metallierte Kohlenstoffatom erscheint bei $\delta_{\text{C}} = 44.1$ ppm (**1-K**) bzw. 41.2 ppm (**1-Na**) und ist somit zu tieferem Feld verschoben als im Falle des Ylids **1-H** ($\delta_{\text{C}} = 34.5$ ppm). Einkristalle von $[\text{Ph}_3\text{P-C-SO}_2\text{Tol}]^-$ (**1**) konnten sowohl für das Natrium- als auch für das Kaliumsalz aus THF-Lösungen erhalten werden, wobei für letzteres ein Äquivalent 18-Krone-6 zur Komplexierung des Metalls erforderlich war. Beide Strukturen (trikline Raumgruppe *P* $\bar{1}$) bestätigen die Metallierung des zentralen Kohlenstoffatoms (Abbildung 3). Die Natriumverbindung bildet ein C₂-symmetrisches Dimer, mit drei Ylidiiden in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Strukturmotiv besteht hierbei aus zwei flächenverknüpften (NaO)₄-Würfeln, in denen die Na-Ionen Kontakte zu den ylidischen Kohlenstoffatomen (C1) und den Sauerstoffatomen der Sulfonylgruppen aufweisen. **[1][K·18-Krone-6]** hat eine monomere Struktur. Das Kaliumatom wird sowohl vom Kronenether als auch dem metallierten Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom der Sulfonyleinheit koordiniert. Aufgrund der Koordination des Ylidiids erfolgt eine unsymmetrische Komplexierung des Kronenethers, mit K-O-Abständen zwischen 2.790(1) und 3.022(1) Å. Die K-C1-Bindungslänge (3.154(2) Å) liegt im Bereich bekannter Organokaliumverbindungen.^[23]

Die interessantesten Eigenschaften der Strukturen von **1** betreffen die zentrale P-C-S-Einheit. Aufgrund der höheren Qualität der Daten der Kaliumverbindung werden im Folgenden nur deren Bindungslängen und -winkel diskutiert. Analoge Tendenzen zeigten sich jedoch auch für die Natriumverbindung (siehe die Hintergrundinformationen). Infolge der Metallierung erfährt das P-C-S-Gerüst eine deutliche Kontraktion (Tabelle 1). So wird eine kontinuierliche Verkürzung der Bindungen von **1-H₂** über **1-H** zu **1** beobachtet. Die P-C1- und S-C1-Abstände verringern sich so von 1.808(3) Å und 1.809(3) Å im Phosphoniumsalz auf 1.646(2) Å und 1.626(2) Å in **1**. Diese Verkürzung ist auf elektrostatische Wechselwirkungen innerhalb der P-C-S-Einheit und der erhöhten negativen Ladung am ylidischen Kohlenstoffatom infolge der Metallierung zurückzuführen.

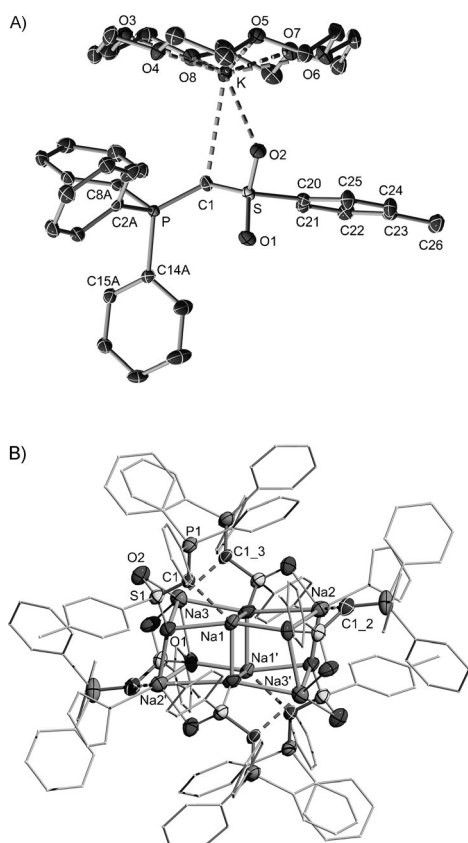


Abbildung 3. Molekülstrukturen von $[1][K-18-Krone-6]$ (A) und $\{[1]_3Na_3 \cdot THF\}_2$ (B) im Festkörper. Nicht koordinierende THF-Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1: Experimentell bestimmte und berechnete [Werte in Klammern; M062X/6-311 + g(d)] Bindungslängen [Å] und -winkel [°], berechnete NBO-Ladungen und NMR-spektroskopische Daten für Yldiid $[1][K-18-Krone-6]$ (C_6D_6), $1-H$ und $[1-H_2][1]$ (CD_2Cl_2).

	$1-H_2$	$1-H$	1
P-C1	1.808(3) [1.833]	1.700(3) [1.699]	1.646(2) [1.650]
S-C1	1.809(3) [1.827]	1.683(3) [1.703]	1.626(2) [1.660]
P-C _{Ph} ^[a]	1.792(3) [1.800]	1.804(3) [1.823]	1.835(3) [1.850]
S-C _{Ph}	1.759(3) [1.775]	1.776(3) [1.799]	1.801(2) [1.822]
S-O ^[a]	1.441(2) [1.453]	1.446(2) [1.465]	1.478(1) [1.484]
P-C1-S	115.9(2) [118.6]	124.2(2) [119.9]	124.3(1) [118.1]
$\delta_{H^1} J_{PH}$ [ppm, Hz]	6.19, 12.4	2.93, 13.9	—
δ_C, J_{PC} [ppm, Hz]	51.3, 45.9	34.5, 123.0	44.1 (br) ^[b] 41.2, 38.0 ^[c]
q_C (ber.)	−0.95	−1.05	−1.33

[a] Durchschnittswerte. [b] Für $1-K$. [c] Für die Natriumverbindung $1-Na$ in $[D_8]THF$.

Dies wird durch die NBO-Ladungen q_C am zentralen Kohlenstoffatom widerspiegelt. Aufgrund von negativen Hyperkonjugationseffekten in $1-H$ und **1** erfolgt zudem eine Verlängerung der S-O- und P/S-C_{Ph}-Bindungen. Im Einklang mit einer Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 wird zudem eine Aufweitung des P-C-S-Winkels beobachtet.

Die präparative Anwendung von Bisyliden und Methandiiden ist stark mit ihrer Basizität und den freien Elektro-

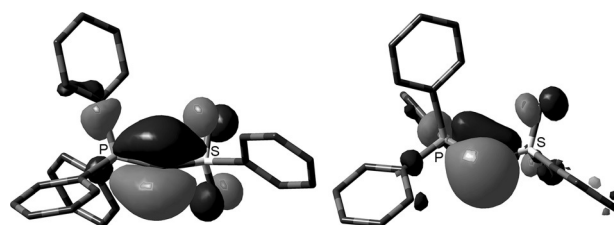


Abbildung 4. Kohn-Sham-Orbitale von **1**: HOMO (links) und HOMO−1 (rechts); [M062X/6-311 + g(d)].

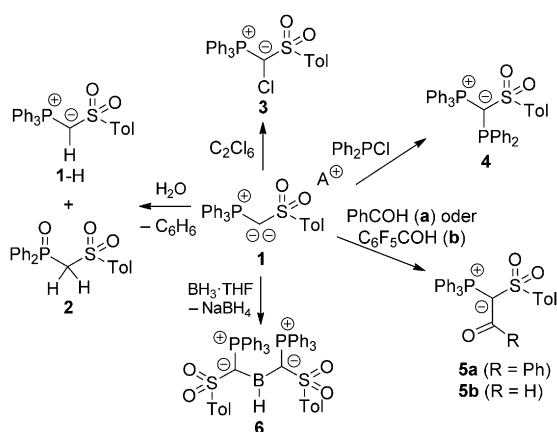
nenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom verbunden. Um Einblicke in die elektronische Struktur von Yldiiden zu erhalten, wurden DFT-Studien zu $[Ph_3P-C-SO_2Tol]^-$ (**1**) sowie den verwandten CDP **C** und Methandiid **D** durchgeführt ([M062X/6-311 + g(d)], für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen). Abbildung 4 zeigt die zwei höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) von **1**. Beide Orbitale stellen freie Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom dar, eines mit π - (HOMO) und eines mit σ -Symmetrie (HOMO−1). Dies wird durch eine Natural-Bond-Orbital-(NBO)-Analyse von **1** bestätigt, die zwei freie Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom sowie zwei P/S-C- σ -Bindungen zeigt (Tabelle 2). Diese elektronische Struktur

Tabelle 2: Ergebnisse der NBO-Analyse und Protonenaffinitäten (PA) von CDP **C**, Methandiid **D** und Yldiid **1** [Energien in kcal mol^{−1}; M062X/6-311 + g(d)].

	D	C	1
q_C	−1.40	−1.50	−1.33
q_P	1.35	1.60	1.52
WBI C-P	1.30	1.34	1.42
P-C [Å]	1.668	1.647 ^[a]	1.650
P-C-P/S [°]	124.7	127.7 ^[a]	118.1
$sp(C_{CP})/(\%C)$	$sp^{1.79}$ (56.8)	$sp^{1.70}$ (58.0)	$sp^{2.12}$ (55.1)
$sp(C_{LP1})/(\%C)$	$sp^{1.92}$ (1.70)	$sp^{2.89}$ (1.64)	$sp^{1.43}$ (1.70)
$sp(C_{LP2})/(\%C)$	p (1.52)	p (1.55)	p (1.51)
1. PA	429.4	274.1	351.7
2. PA	325.9	179.2	247.2

[a] Experimentell bestimmte P-C-Bindungslänge (1.635(5) Å) und P-C-P-Winkel (131.7(3)°).

ergibt sich nicht nur für das „freie“ Anion $[Ph_3P-C-SO_2Tol]^-$, sondern auch für das Natrium- und Kaliumsalz **1-Na** und **1-K** unter Berücksichtigung der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung. Aufgrund ihres überwiegend ionischen Charakters besitzt die C-M-Bindung nur einen geringen Einfluss auf die elektronische Struktur des Yldiids. Interessanterweise, ergibt sich trotz des anionischen Charakters des Methandiids und Yldiids die höchste negative Partialladung am zentralen Kohlenstoffatom (q_C) für das neutrale CDP.^[24] Dies kann auf die starke Anionen-stabilisierende Wirkung der Substituenten in **1** und **D** zurückgeführt werden. Die berechneten Protonenaffinitäten (PA) in der Gasphase ordnen die Basizität von **1** zwischen jenen für das CDP **C** und Methandiid **D** ein. Sowohl die erste als auch die zweite PA sind höher als die des



Scheme 2. Reaktivitätsstudien des Ylids **1**.

entsprechenden CDPs und niedriger als die des Methandiids, was auf eine intermediäre Reaktivität hinweist.

Erste Reaktivitätsstudien wurden durchgeführt, um die Nukleophilie und das Koordinationsvermögen des Ylids **1** experimentell einzustufen (Schema 2). Entsprechend der hohen negativen Ladung am zentralen Kohlenstoffatom, der Protonenaffinitäten und der Grenzorbitale sollte $[\text{Ph}_3\text{P-C-SO}_2\text{To}]^-$ in der Lage sein, als starker σ - und π -Donor zu fungieren. Die Nukleophilie von **1** zeigt sich in seiner Reaktivität gegenüber Wasser, die zur Bildung von Ylid **1-H** führt. Interessanterweise wird diese Reaktion – in Analogie zur Reaktionsweise von CDP **C** – von der Bildung des Phosphanoxids **2** begleitet.^[25] Die Nukleophilie von **1** kann zudem zur Synthese funktionalisierter Ylide verwendet werden. So erhält man durch Reaktion von **1** mit einem Äquivalent Hexachlorethan selektiv das chlorierte Ylid **3**, das als farblos, luft- und feuchtigkeitsstabiler Feststoff in Ausbeuten von 69% erhalten werden konnte. Die Reaktion mit Diphenylchlorphosphan führt in Ausbeuten von 48% zum Phosphanyl-substituierten Ylid **4** als kristallinen Feststoff. Die besondere Reaktivität der Ylide im Vergleich zu einfachen Yliden zeigt sich jedoch in der Reaktivität gegenüber Benzaldehyd. Hierbei wurde nicht das erwartete Wittig-Produkt, sondern Keton **5a** als Hauptprodukt der Reaktion in Ausbeuten von 44% erhalten. Formal findet diese Acylierung über Eliminierung von NaH aus dem intermediär gebildeten Alkoholat statt.^[26] Dieser hydridische und reduzierende Charakter des Alkoholats kann auf die zusätzliche π -Donorfähigkeit des Ylid-Liganden zurückgeführt werden. Diese führt zur Bevorzugung der Hydrideliminierung gegenüber der Bildung des Wittig-Produktes, das nur in geringen Mengen gebildet wurde (siehe die Hintergrundinformationen). Eine ähnliche Reaktivität wurde für Pentafluorbenzaldehyd beobachtet. In diesem Fall fungiert das C_6F_5^- -Anion – über einen bemerkenswert einfachen C-C-Bindungsbruch – als Abgangsgruppe.^[27] Dies resultiert in 62% Ausbeute in der Bildung des Formylverbindung **5b**.

Das außergewöhnliche Donorvermögen des Ylid-Liganden kommt auch in der Reaktion von **1-Na** mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ zum Tragen. Anstelle des entsprechenden Natriumborats werden selektiv das Boran **6** und Natriumborhydrid gebildet. Zum vollständigen Umsatz ist so ein Ylid/ BH_3 -Verhältnis

von 2:3 erforderlich. Boran **6** konnte in 78% Ausbeute isoliert und mittels verschiedener spektroskopischer Methoden eindeutig charakterisiert werden. **6** ist ein seltenes Beispiel eines monomeren Organoborans, insbesondere ohne Arylsubstituenten am Bor.^[28] In der Molekülstruktur weist **6** ein planar dreifach koordiniertes Boratom auf (Abbildung 5).

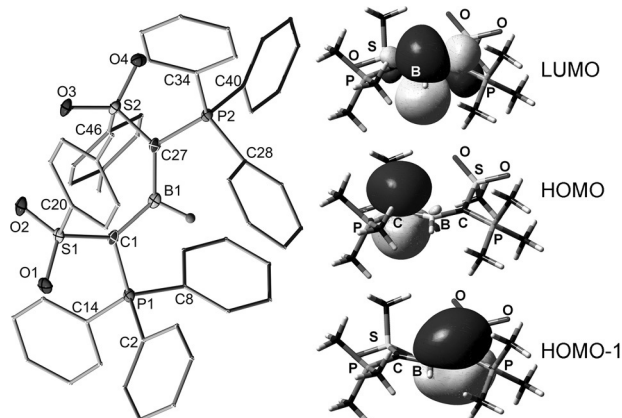


Abbildung 5. Molekülstruktur (links) und Kohn-Sham-Orbitale (rechts) des Ylid-stabilisierten Borans **6**. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-B 1.528(4), C27-B1 1.513(4), P1-C1 1.731(2), P2-C27 1.743(2), S1-C1 1.711(2), S2-C27 1.709(2); C27-B1-C1 131.9(2), S1-C1-P1 113.9(1), S2-C27-P2 112.6(1).

Die Ylid-Liganden sind dabei leicht verdreht zueinander angeordnet mit leicht unterschiedlichen B-C-Abständen von 1.513(4) und 1.528(4) Å. Die Bildung einer monomeren Struktur kann neben sterischen Effekten auf das π -Donorvermögen der Ylide zurückgeführt werden. Dies wird durch DFT-Studien an einem energieoptimierten Modellsystem von **6** (Me- statt Ph-Gruppen) belegt. Das LUMO und HOMO–1 spiegeln so die π -Wechselwirkung zwischen dem Ylidliganden und der Boraneinheit wider, welche die Lewis-Azidität des Bors stark vermindert. Aufgrund der Verdrehung der Ylideinheiten wird keine symmetrische π -Delokalisierung innerhalb der C-B-C-Einheit beobachtet, was die unterschiedlichen B-C-Abstände im Kristall erklärt.

Zusammenfassend haben wir hier die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung des Sulfonyl-stabilisierten metallierten Phosphorylids $[\text{Ph}_3\text{P-C-SO}_2\text{To}]^-$ (**1**) vorgestellt. Der Einsatz unterschiedlicher Metallierungsreagentien ermöglichte die Isolierung verschiedener Alkalimetallsalze und die erste Strukturaufklärung eines Natrium- und Kaliumylids. DFT-Rechnungen bestätigten das Vorliegen von zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom und die starke Basizität der Verbindung. Reaktivitätsstudien belegten das einzigartige Donorvermögen des Ylids sowie seine Fähigkeit, als σ - und π -Donor zu fungieren. Ylide stellen somit das Bindeglied zwischen den beiden Klassen der Bisylide und Methandiide dar. Ihr Einsatz in der Chemie der Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle lässt auch für metallierte Ylide weitere Anwendungen als außergewöhnliche Kohlenstoffbasen erwarten.

Stichwörter: Alkalimetalle · Carbanionen · Lithium ·
Strukturaufklärung · Ylide

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8542–8546
Angew. Chem. **2015**, *127*, 8662–8666

- [1] A. Michaelis, H. V. Gimborn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 272.
- [2] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 619.
- [3] X. Huang, B. Peng, M. Luparia, L. F. R. Gomes, L. F. Veiros, N. Maulide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8886; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9016.
- [4] H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331.
- [5] H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 353.
- [6] a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980; b) D. Seyferth, S. O. Grim, T. O. Read, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1510.
- [7] Für Bisylide: R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273; d) D. Himmelf, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378–382; e) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2984; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3042; f) G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152.
- [8] a) E. J. Corey, J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4724; b) E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 555.
- [9] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 79; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 64.
- [10] R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2147.
- [11] S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 678; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 710.
- [12] T. Baumgartner, B. Schinkels, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12410.
- [13] a) N. Dellus, T. Kato, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7949; b) S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9078; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9236; c) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2576; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2688; d) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539; e) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295.
- [14] a) A. Kasani, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580; b) T. Cantat, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, *25*, 4965; c) L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3825; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3883; d) H. Heuclin, M. Fustier-Boutignon, S. Y.-F. Ho, X.-F. Le Goff, S. Carencio, C.-W. So, N. Mézailles, *Organometallics* **2013**, *32*, 498; e) C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939.
- [15] a) J. Becker, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, *33*, 1310; b) V. H. Gessner, F. Meier, D. Urich, M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16729; c) J. Becker, T. Modl, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11295; d) P. Schröter, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11223; e) K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14399.
- [16] Beispiele: a) O. J. Cooper, D. P. Mills, J. McMaster, F. Moro, E. S. Davies, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2383; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2431; b) R. G. Cavell, R. P. K. Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805; c) T. Cantat, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, *25*, 6030; d) G. Lin, N. D. Jones, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4054; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4188; e) T. Cantat, T. Arliguie, A. Noël, P. Thuéry, M. Ephritikhine, P. Le Floch, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963.
- [17] Beispiele: a) S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5644; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5755; b) M. Q. Yi Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidovic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3132; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3214; c) A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8302–8306; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8426–8430; d) M. Alcarazo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1839; e) W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4507.
- [18] a) W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, *18*, 619; b) J. Sundermeyer, K. Weber, *Organometallics* **1994**, *13*, 2560; c) M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140.
- [19] M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9589; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9763.
- [20] S.-y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1141; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1157.
- [21] a) J. Vicente, A. R. Singhal, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887.
- [22] Die Molekülstruktur von **1-H** wurde bereits in früheren Arbeiten bestimmt: P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5785.
- [23] Beispiele: a) Y. Liu, T. C. Stringfellow, D. Ballweg, I. A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 49; b) H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 2696; c) B. Conway, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2008**, 2638; d) W. Clegg, B. Conway, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, L. Russo, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7074; e) N. D. R. Barnett, W. Clegg, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. Weatherstone, *Chem. Commun.* **2005**, 375.
- [24] Unter Einbezug von M-C-Wechselwirkungen in **D** ($q_C = 1.49$) und **1** ($q_C = 1.41$ für **1-K**), erhöhen sich die Ladungen am Kohlenstoffatom. Sie bleiben dennoch unter jener für das neutrale CDP.
- [25] W. Petz, F. Öxler, K. Aicher, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1751.
- [26] Die stark reduzierende Wirkung des Alkoholats resultiert in der Reduktion von Benzaldehyde zu Benzylalkohol. Zwei Äquivalente Benzaldehyde sind also notwendig. Bei der Reaktion entstehen zudem große Mengen **1-H**, was die Umsetzung zu **5** verhindert. Diese Reaktivität unterscheidet sich von jener, die von Corey und Mitarbeitern für ein in situ erzeugtes Ylidiid beobachtet wurde (Lit. [8]).
- [27] Nur wenige andere Beispiele sind bekannt, bei denen $C_6F_5^-$ als gute Abgangsgruppe fungiert. Siehe: a) C. M. Garner, H. C. Fisher, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7405; b) T. Gerfaud, H.-L. Wei, L. Neuville, J. Zhu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6172.
- [28] a) M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 940; b) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *Organometallics* **1990**, *9*, 146; c) W.-C. Chen, C.-Y. Lee, B.-C. Lin, Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, C.-P. Hsu, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 914.

Eingegangen am 25. Februar 2015,
veränderte Fassung am 9. April 2015
Online veröffentlicht am 10. Juni 2015